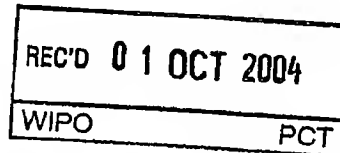


PCT/US03/36618

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年11月13日

出願番号  
Application Number: 特願2002-329464  
[ST. 10/C]: [JP2002-329464]

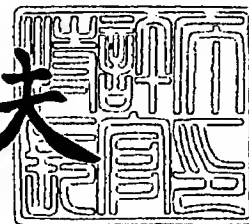
出願人  
Applicant(s): イーケーシー テクノロジー, インコーポレイティド  
イーケーシー・テクノロジー株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3003747

【書類名】 特許願

【整理番号】 P02-0120

【提出日】 平成14年11月13日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09K 3/14550  
H01L 21/02  
H01L 21/304

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県高座郡寒川町倉見 4 4 0

【氏名】 能條 治輝

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区矢作町 9 9 1 - 1 7 6

【氏名】 吉田 明利

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区宿河原 3 - 3 - 3 メゾンオーク  
ラ 4 - D

【氏名】 柏原 洋史

【発明者】

【住所又は居所】 アメリカ合衆国, カリフォルニア 9 4 5 4 5, ヘイワ  
ード, バーリントン コート 2 5 2 0 イーケーシー  
・テクノロジー, インコーポレイティド内

【氏名】 パスカル ベラル

【特許出願人】

【識別番号】 596106607

【氏名又は名称】 イーケーシー・テクノロジー, インコーポレイティド

【特許出願人】

【識別番号】 501119632

【氏名又は名称】 イーケーシー・テクノロジー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100092783

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 浩

【電話番号】 03-3273-2600

【選任した代理人】

【識別番号】 100095360

【弁理士】

【氏名又は名称】 片山 英二

【選任した代理人】

【識別番号】 100093676

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 純子

【選任した代理人】

【識別番号】 100112726

【弁理士】

【氏名又は名称】 黒田 薫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 157061

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 研磨剤組成物とそれによる研磨方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属酸化物粒子、少なくとも 1 種の水溶性有機高分子及び水を含む半導体基板研磨用の研磨剤組成物であって、

一定研磨圧下、研磨装置に備えられたポリッシングパッドの速度を変えて金属膜、素子分離膜または絶縁膜を有する試験基板を研磨した場合に、パッド速度－研磨速度曲線がピークを呈することを特徴とする研磨剤組成物。

【請求項 2】

前記ポリッシングパッドが回転可能な定盤に備えられており、前記パッド速度が 12 rpm から 150 rpm まで変化するに際し、パッド速度－研磨速度曲線がピークを呈することを特徴とする請求項 1 に記載の研磨剤組成物。

【請求項 3】

前記一定研磨圧が、1 psi (6.9 kPa) ～ 9 psi (62.1 kPa) のいずれかであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の研磨剤組成物。

【請求項 4】

重量平均分子量が異なる 2 種以上の水溶性有機高分子を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の研磨剤組成物。

【請求項 5】

前記水溶性有機高分子が、ポリアクリル酸塩であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の研磨剤組成物。

【請求項 6】

前記水溶性有機高分子の含有量が、前記組成物全量に対して 0.01 重量% ～ 3 重量%であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の研磨剤組成物。

【請求項 7】

前記金属酸化物粒子が、シリカ、アルミナ又はセリアであることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の研磨剤組成物。

**【請求項 8】**

前記金属酸化物粒子の平均粒子径が、 $0.03\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ であり、研磨剤組成物中の前記金属酸化物粒子の固形分が前記組成物全量に対して 0.1 重量%～20 重量%であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の研磨剤組成物。

**【請求項 9】**

請求項 1～8 のいずれかに記載の研磨剤組成物を用いて半導体基板を研磨することを特徴とする半導体基板の研磨方法。

**【請求項 10】**

平坦化研磨工程と仕上げ工程とを含む半導体基板の研磨方法において、  
いずれの工程をも請求項 1～8 のいずれかに記載の研磨剤組成物を用いて半導体基板を研磨することを特徴とする研磨方法。

**【請求項 11】**

前記平坦化研磨工程におけるポリッシングパッドの速度が前記仕上げ工程におけるポリッシングパッドの速度よりも早く、かつ、前記平坦化研磨工程における研磨圧が前記仕上げ工程における研磨圧よりも低いことを特徴とする請求項 10 に記載の研磨方法。

**【請求項 12】**

前記半導体基板が、層間絶縁膜、素子分離膜および金属膜からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の膜を備えたデバイスウエハであることを特徴とする請求項 9～11 のいずれかに記載の研磨方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、半導体デバイスの製造工程の一工程である化学的機械研磨 (Chemical Mechanical Polishing: 以下「CMP」という) による平坦化技術に使用される研磨剤組成物とそれを使用する方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

半導体デバイス製造工程において、一般的に基板上には素子分離膜の上に絶縁膜や金属膜等の層を多層積層した多層積層構造が形成される。多層積層化の際には、一般的には、基板に素子分離膜、層間絶縁膜や金属膜を堆積後、生じた凹凸をCMPによって平坦化処理をおこない、平坦となった面に新たな配線を積み重ねていく工程が必須である。

#### 【0003】

近年、半導体デバイスは微細化が進むに連れて、基板に積層される多層積層の各層において、ますます精度の高い平坦性が必要となっている。そのため、CMP工程に期待するところが大きく、半導体デバイス製造過程において、CMPによる平坦化工程が重要となってきている。

#### 【0004】

このCMP工程に使用される研磨剤として、近年、タングステン膜等の硬いメタル膜にはアルミナを金属酸化物研磨粒子として含む研磨剤が、銅等柔らかいメタル膜にはシリカを研磨粒子として含む研磨剤が使用されてきている。このような研磨剤においては、金属膜とバリヤ膜や酸化膜との選択比を制御するための添加剤とともにアルミナやシリカがスラリー化されている。また、層間絶縁膜や素子分離膜などに対する平坦化研磨では、シリカ粒子やセリア粒子が研磨粒子として使用されている。このような研磨剤において、シリカ粒子はメカニカルな研磨機能だけを有するため、水酸化カリウムやアンモニアといった研磨速度（加工レート）向上用添加剤が併用されている。一方、セリア粒子は、膜成分であるSiO<sub>2</sub>表面と少し化学的反応をするので、添加剤を使用しないですみ、しかも加工レートが早いといった特性がある。そのため、セリアを含む研磨剤組成物が、スループット向上という工業的な観点から、非常に期待され使われ始めて来ている。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

ところで、従来、研磨剤として金属酸化物粒子のみを分散させたスラリーを使用すると平坦性が良好でないことが知られていた。このため、金属酸化物粒子のほかに、その平坦性の改良を目的として数々の添加剤、例えば界面活性剤、水溶

性有機高分子、有機酸、キレート化剤などが併用されていた。

#### 【0006】

例えば、金属酸化物研磨粒子の水分散スラリーに、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、アルギン酸塩、グアガム、カルボキシルメチルセルローズ、ハイロドキシルエチルセルローズ、ポリアクリル酸塩など水溶性有機高分子を添加し、段差のある層間絶縁膜、素子分離膜、金属膜を研磨すると、ディッシングが起こりにくく平坦性が良好になることが知られていた。

#### 【0007】

しかしながら、このような研磨剤組成物によって、通常CMPで採用される範囲の研磨圧力、定盤回転速度の下で段差のある膜を研磨平坦化すると、研磨剤組成物に水溶性有機高分子を添加するに従い加工レートが低下し、被研磨膜の段差が少なくなったところで研磨速度が遅くなるとともに、スクラッチが多く発生し、平坦性も損なう傾向が目立ってくるという問題があった。

#### 【0008】

例えば、研磨粒子としてセリア粒子を含み、水溶性有機高分子としてポリカルボン酸アンモニウム塩を含む研磨剤が知られており（例えば、特許第3278532号（特許文献1）参照）、また、研磨粒子としてアルミナ粒子を含み、水溶性有機高分子としてポリアクリル酸を含む研磨用スラリー組成物が知られており（例えば、特許第3130279号（特許文献2）参照）、また、酸化セリウム粒子、アクリル酸アンモニウム塩とアクリル酸メチルの共重合体および水を含む酸化セリウム研磨剤が知られている（例えば、特開2000-17195号（特許文献3）参照）。このような研磨剤によって段差のある膜を研磨平坦化していくと、ディッシングが防止され平坦性が良好になるものの、段差が削られ平坦化が進んだところでスクラッチが多発するという大きな欠点があった。

#### 【0009】

このため、上記平坦化のための研磨工程の後に仕上げ工程として、更に粒子径が小さく柔らかい粒子、例えばシリカスラリーなど別のスラリーを使い、スクラッチを主に除く研磨を行うことが必要な場合が多かった。このため、前半の平坦化研磨工程で使用した研磨剤組成物を取り除き、研磨装置とパット等を洗浄し、

続いて後半の仕上げ工程用のスラリーを準備し使用するという、極めて煩雑で時間のかかる作業が必要となるという問題があった。または、前半の平坦化研磨工程用とは別にもう一台後半の仕上げ工程用の研磨装置を用意し、前半の工程終了後に被研磨基板を新たな研磨装置に移して研磨しなくてはならないといった経済的な観点からの問題があった。

#### 【0010】

研磨剤組成物によってスクラッチが発生するという問題は、ドレッサー、パッド、くず等によってスクラッチが発生する場合と異なり、研磨装置の管理や作業手順の改善で解決できる問題ではなく、スラリー組成を根本的に改善しなくては解決できない問題である。スクラッチ発生低減はデバイス平坦化の究極の目標であり、この目標の達成は、デバイスの微細化が今後不可欠な時代へ向かい一層重要になる。たとえば、配線の傷による抵抗の増加や断線や、傷つきやすいlow-k膜などの層間絶縁膜の傷といった円滑な製造工程に支障をきたす種々の問題は、スクラッチを低減させることによって解決することができる。

したがって、スクラッチ発生を効率的に低減させる研磨剤組成物、およびスクラッチ発生を減らし経済的な研磨工程を実現させる研磨方法の提供が望まれていた。

#### 【0011】

##### 【特許文献1】

特許第3278532号

##### 【特許文献2】

特許第3130279号

##### 【特許文献3】

特開2000-17195号

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明では、金属酸化物粒子と少なくとも1種の水溶性有機高分子と水とを含む半導体基板研磨用の研磨剤組成物であって、一定研磨圧下、研磨装置に備えられたポリッシングパッドの速度を変えて金属膜、素子分離膜または絶縁膜を有す



る試験基板を研磨した場合に、パッド速度－研磨速度曲線がピークを呈することを特徴とする研磨剤組成物が提供される。

#### 【0013】

本発明にかかる研磨剤組成物において、前記ポリッシングパッドが回転可能な定盤に備えられており、前記パッド速度が12rpmから150rpmまで変化するに際し、パッド速度－研磨速度曲線がピークを呈することが好ましい。また、前記一定研磨圧が、1psi (6.9kPa)～9psi (62.1kPa)のいずれかであることが好ましい。

#### 【0014】

本発明にかかる研磨剤組成物において、前記水溶性有機高分子が、2種以上の水溶性有機高分子からなり、前記2種以上の水溶性有機高分子は重量平均分子量がそれぞれ異なることが好ましい。また、前記水溶性有機高分子が、ポリアクリル酸塩であることが好ましい。また、前記水溶性有機高分子の含有量が、前記組成物全量に対して0.01重量%～3重量%であることが好ましい。

#### 【0015】

本発明にかかる研磨剤組成物において、前記金属酸化物粒子が、シリカ、アルミナ又はセリアであることが好ましい。また、前記金属酸化物粒子の平均粒子径が、0.03 $\mu$ m～0.5 $\mu$ mであり、研磨剤組成物中の前記金属酸化物粒子の固形分が前記組成物全量に対して0.1重量%～20重量%であることが好ましい。

#### 【0016】

本発明では、本発明にかかる研磨剤組成物を用いて半導体基板を研磨することを特徴とする半導体基板の研磨方法が提供される。

#### 【0017】

また、本発明では、平坦化研磨工程と仕上げ工程とを含む半導体基板の研磨方法において、いずれの工程をも本発明にかかる研磨剤組成物を用いて半導体基板を研磨することを特徴とする研磨方法が提供される。

#### 【0018】

本発明にかかる研磨方法において、前記半導体基板が、層間絶縁膜、素子分離

膜および金属膜からなる群から選ばれる少なくとも1種の膜を備えたデバイスウエハであることが好ましい。

#### 【0019】

また、本発明にかかる研磨方法において、前記平坦化研磨工程におけるパッド速度が前記仕上げ工程におけるパッド速度よりも早く、かつ、前記平坦化研磨工程における研磨圧が前記仕上げ工程における研磨圧よりも低いことが好ましい。

#### 【0020】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明にかかる研磨剤組成物について説明する。

#### 【0021】

本発明にかかる研磨剤組成物は、金属酸化物粒子と水溶性有機高分子と水とを含む半導体基板研磨用の研磨剤組成物であって、一定研磨圧下、研磨装置に備えられたポリッシングパッドの速度を変えて金属膜、素子分離膜または絶縁膜を有する試験基板を研磨した場合に、パッド速度－研磨速度曲線がピークを呈することを特徴とする。

#### 【0022】

ここで、「パッド速度－研磨速度曲線がピークを呈する」とは、本発明にかかる研磨剤組成物を用いて、一定研磨圧下、研磨装置に備えられたポリッシングパッドの速度を通常CMPで採用される範囲内で変えて試験基板を研磨した際に、パッドの速度を上げるに従い研磨速度も上がっていくが、あるパッド速度に到達した時点で研磨速度はピーク（極大値）を迎え、その後はパッド速度を上げていても研磨速度がピーク以上にはならないことをいう。

#### 【0023】

一方、従来使用されている研磨剤組成物は、通常採用されるデバイス研磨条件下で、研磨圧力およびパッド速度に略比例して、加工レートが向上していく性質を有するものである。

#### 【0024】

本発明者らは、一定研磨圧下でパッド速度－研磨速度曲線がピークを呈するという性質を有する研磨剤組成物によって半導体基板を研磨することにより、意外

なことにスクラッチが極めて少ない平坦化面が得られることを見出した。また、本発明者らは、平坦化研磨工程と仕上げ工程とを含む半導体基板の研磨工程において、上記性質を有する研磨剤組成物を用いれば、一つの研磨剤組成物で両工程に対応できることを見出した。

#### 【0025】

本発明にかかる研磨剤組成物が、従来の研磨剤組成物と異なり上記のような性質を有するメカニズムとしては、以下のようなものが考えられる。

#### 【0026】

研磨は、研磨成分である金属酸化物粒子と基板とのズレ応力の大きさにしたがって進むが、このズレ応力は、ポリッシングパッドの速度を上げるに従い大きくなるため、結果としてパッド速度を上げるに従ってより研磨が進むことになる。この際、本発明にかかる研磨剤組成物中の水溶性有機高分子は、金属酸化物粒子と基板との間に滑り性を与えるが、この滑り性の増加は研磨力の低下を招く。このため、本発明にかかる研磨剤組成物は、一定研磨圧下、あるパッド速度に達するまでは加工レートも向上するが、それ以上にパッド速度が高くなると、研磨剤組成物中の水溶性有機高分子の滑り性が優先しだすと考えられる。その結果、あるパッド速度を超えると、パッド速度をそれ以上上げたとしても研磨力が下がるため加工レートが下がることになる。

#### 【0027】

これに対し、従来の研磨剤組成物では、通常のCMPで採用される範囲内でパッド速度を上げて、金属酸化物粒子のズレ応力の増加に伴う研磨力の向上が、常に水溶性高分子の滑り性向上を上回るため、パッド速度に略比例して、加工レートが向上していくことになる。

#### 【0028】

もっともこのようなメカニズムは推論に過ぎず、本発明はこのようなメカニズムに限定されるものではない。

#### 【0029】

本発明にかかる研磨剤組成物において、当該研磨剤組成物によるパッド速度－研磨速度をプロットする際に研磨する「試験基板」は、金属膜、素子分離膜また

は絶縁膜（層間絶縁膜、窒化膜など）からなるベタ膜を有する基板であれば特に限定されない。

#### 【0030】

また、パッド速度－研磨速度曲線を得る際に研磨する試験基板に課する一定研磨圧は、通常CMPで使われる範囲の研磨圧力であればよく、1 p s i (6.9 k P a) ～9 p s i (62.1 k P a) のいずれかであることが好ましい。

#### 【0031】

本発明におけるパッド速度－研磨速度曲線を得る際に使用される研磨装置の方式としては、試験基板の中心のポリッシングパッドに対する相対速度が通常CMPで採用される範囲内のものであればとくに制限はない。このような研磨装置の方式としては、たとえば、ポリッシングパッドが貼り付けられ一体化された回転可能な定盤と、基板を保持する回転可能なトップリング（キャリアともいう）とを備えた回転定盤方式、ポリッシングパッドが一体化され直線方向に移動するベルトと、基板を保持する回転可能なトップリングとを備えたベルト方式、ポリッシングパッドが一体化されオービタル運動をする定盤と、基板を保持する回転可能なトップリングとを備えたオービタル方式、その他、オブシidian方式等を挙げることができる。本発明において、回転定盤方式を好ましく使用することができる。

#### 【0032】

たとえば、回転定盤方式を採用する場合、研磨すべき基板中心のポリッシングパッドに対する相対速度は、次のように算出できる。たとえば、研磨装置として、エバラE P O 2 2 2 D型研磨装置（定盤直径約610 mm）を用いた場合、定盤の中心から約170 mmの所にトップリングの中心があり、定盤の回転速度が12 r p mのときは、基板中心の相対速度は、 $2 \times 17.0 \times 3.14 \times 12$  cm / m i n となり、12.81 m / m i n となる。また、定盤の回転速度が100 r p mのときは、106.76 m / m i n となる。

#### 【0033】

また、本発明においてパッド速度－研磨速度曲線を得るに際し、パッド速度は、通常CMPで採用される範囲内で変えればよいが、回転定盤方式を採用する場

合は、パッド速度（定盤の回転数）が12rpmから150rpmまで変化する間に研磨速度がピークを持つことが好ましく、15rpmから60rpmまで変化する間に研磨速度ピークを持つことが更に好ましい。

#### 【0034】

この場合、定盤の回転数に対し、基板を保持し回転させるトップリングの回転数は、定盤回転数の0.5～2.5倍、好ましくは1～1.3倍で回転されるのが好ましい。例えば、定盤回転数が12rpmの時は、トップリングの回転数は12～16rpmであることが好ましい。

#### 【0035】

本発明にかかる研磨剤組成物に使用できる金属酸化物粒子としては、アルミナ、シリカ、セリア等を挙げることができる。

#### 【0036】

例えば、アルミナとしては、焼成し $\gamma$ -アルミナを少し含む $\alpha$ -アルミナや、 $\alpha$ -アルミナを粉碎篩い分けしたアルミナ粒子を挙げることができ、 $0.03\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ の平均粒子径のものを使用することが好ましい。 $\gamma$ -アルミナやベイマイトからなるコロイダルアルミナは粒子が柔らかすぎるため好ましくない。また、シリカとしては、煙霧状超微粒子シリカ粉末を水に分散させた分散液、水ガラスからナトリウムを除去しシリカを重合させて得られるコロイダルシリカ、有機アルコキシドであるテトラメトキシシランやテトラエトキシシランなどを加水分解してコロイド状とした高純度コロイダルシリカを使用することができる。また、セリアとしては、セリウムの硝酸塩や硫酸塩、塩化物などの水溶液から中和や熱熟成などによってセリウム水酸化物等を得た後、水洗し、これを乾燥・焼成・粉碎・篩わけすることによって得られるセリアを使用することができる。また、煙霧状超微粒子シリカと同じ製造法で、セリウム塩化物や硝酸塩・有機酸塩などを原料として得られる煙霧状セリアを水に分散させたものを使用することもできる。また、有機セリウム化合物を用いて、ケミカルペーパーデポジション法によって得られる超微粒子酸化セリウムを利用して製造することもできる。またセリウム硝酸塩や硫酸塩や塩化物水溶液やセリウムアルコキシドを加水分解して得られるコロイダルセリア水分散液を使用することもできる。

## 【0037】

本発明において、金属酸化物粒子は、シリカまたはセリアであることが好ましく、セリアであることが特に好ましい。

## 【0038】

本発明において、使用される金属酸化物粒子の純度は、研磨剤組成物中の含有量で、K、Na、Liなどのアルカリ金属が1000ppm以下、Ni、Zn、Pbなどの重金属が100ppm以下となるような純度であることが好ましく、これら不純物の研磨剤組成物中の含有量がさらに上記濃度の1/10～1/100以下となることが更に好ましい。

## 【0039】

本発明で使用される金属酸化物粒子の粒子径は、平均粒子径で $0.03\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ の範囲のものが使用できるが、とくに $0.08\mu\text{m}$ ～ $0.3\mu\text{m}$ の粒子径が好ましい。一般的には、 $0.03\mu\text{m}$ 未満の粒子では、細かすぎて加工レートが遅く経済的ではない。また、一般的には、 $0.5\mu\text{m}$ を越える粒子径の金属酸化物粒子では、加工レートは早いですが、スクラッチ発生が多くなり過ぎ好ましくない。

## 【0040】

本発明において、研磨剤組成物中の金属酸化物粒子の固形分含有量は、前記組成物全量に対して0.1重量%～20重量%が好ましく、特に0.2重量%～10重量%が好ましい。固形分含有量が0.1重量%未満では加工レートが遅い傾向があり好ましくない。20重量%を越える固形分では、パッド速度－研磨速度曲線がピークを呈する研磨条件の設定が極めてしにくく、また安定した研磨条件が得られにくいため好ましくない。

## 【0041】

本発明の研磨剤組成物に含まれる水溶性有機高分子としては、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、アルギン酸、グアガム、カルボキシメチルセルローズ、ハイドロキシメチルセルローズおよびこれら塩を挙げることができ、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩を使用することが好ましく、ポリアクリル酸アンモニウム塩を使用することが

特に好ましい。

#### 【0042】

本明細書において、「水溶性有機高分子」の「水溶性」には、高分子が水に完全に溶解している状態のみならず、高分子の一部が水に溶解し分散している状態も含まれる。

#### 【0043】

本発明において、一定研磨圧下、パッド速度－研磨速度曲線がピークを呈する研磨剤組成物は、たとえば、前記水溶性有機高分子として、重量平均分子量が異なる2種以上の水溶性有機高分子を含ませることによって得ることができる。

#### 【0044】

本発明にかかる研磨剤組成物が、重量平均分子量の違う2種以上の水溶性有機高分子を含む場合は、これらの水溶性高分子がそれぞれ研磨剤組成物中で別々の挙動をすることによって、研磨に際してスクラッチの極めて少ない平坦化面を得ることができると考えられる。既に述べたように、水溶性高分子は、本発明にかかる研磨剤組成物中でそれぞれ滑り性効果を与えられられるが、この効果は水溶性高分子によって異なり、たとえば、金属酸化物粒子へ一部付着することによって、あるいは金属酸化物粒子を分散させることによって、金属酸化物粒子により発生するスクラッチを積極的に防止する効果が発現されると推測される。

もっともこのようなメカニズムは推論に過ぎず、本発明はこのようなメカニズムに限定されるものではない。

#### 【0045】

本発明において、研磨剤組成物中の2種以上の水溶性有機高分子の固形分含有量の合計は、前記組成物全量に対して0.01重量%～3重量%であることが好ましく、0.05重量%～1.5重量%がさらに好ましい。固形分含有量の合計が0.01重量%未満では、パッド速度－研磨速度曲線がピークを呈する研磨条件の設定が極めてしにくい傾向があるため、好ましくない。また、固形分含有量の合計が3重量%を越えると、加工レートが極めて低くなる傾向があり経済的でなく、また、分散性が悪くなり、スクラッチ防止効果が低下する傾向があるため、好ましくない。

## 【0046】

本発明において使用される2種以上、好ましくは2種～3種の水溶性有機高分子は、重量平均分子量がそれぞれ異なる。このような重量平均分子量としては、水溶性有機高分子が2種の場合は、たとえば、低分子側の水溶性有機高分子の重量平均分子量が、高分子側の水溶性有機高分子の重量平均分子量の15%～95%であることが好ましく、25%～75%であることが更に好ましく、30%～60%であることがより好ましい。具体的な重量平均分子量のグループとしては、重量平均分子量の測定方法にもよるが、たとえば、8,000～24,000と、26,000～50,000の2つのグループを挙げることができ、10,000～20,000と、27,000～40,000のグループであることが好ましい。1つ目のグループと2つ目のグループの含有量比率は、95:5～5:95であることが好ましく、90:10～50:50であることがさらに好ましい。

また、本発明において水溶性有機高分子が、重量平均分子量の異なる3種以上の水溶性有機高分子からなる場合には、2種の水溶性有機高分子が、研磨剤組成物中でその分子鎖が切れることにより3種以上の水溶性有機高分子となる場合も含む。

## 【0047】

これら水溶性有機高分子の重量平均分子量の測定は、たとえば、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）分析装置で測定することができる。この方法によれば、分子量数百～数千万まで測定することができ、2種以上の水溶性有機高分子の重量平均分子量もそれぞれ測定することができる。なお、本明細書において、重量平均分子量の測定は、特に説明がない限り、GPCにより、標準物質としてポリエチレングリコールを使用して測定した。

## 【0048】

2種以上の水溶性有機高分子の組合せの例としては、

(1) 重量平均分子量が約12,000～約20,000であるポリアクリル酸アンモニウムと、重量平均分子量が約22,000～約40,000であるポリアクリル酸アンモニウムを使用し、含有量比率が70:30～90:10である



場合、

(2) 重量平均分子量が約 14,000～約 22,000 であるポリアクリル酸アンモニウムと、重量平均分子量が約 26,000～約 42,000 であるポリアクリル酸アンモニウムを使用し、含有量比率が 60:40～90:10 である場合、

等を挙げることができる。

#### 【0049】

本発明にかかる研磨剤組成物の pH は特に制限はないが、4～10 であることが好ましく、より好ましくは 4～6 である。

#### 【0050】

本発明にかかる研磨剤組成物において、例えば、金属酸化物粒子として粒子径 0.12  $\mu\text{m}$  のセリア粒子と、水溶性有機高分子として、重量平均分子量約 16,500 のポリアクリル酸アンモニウムおよび約 30,500 のポリアクリル酸アンモニウムとを含む研磨剤組成物によれば、スクラッチの極めて少ない平坦化面を得ることができる。

#### 【0051】

本発明にかかる研磨剤組成物は、攪拌機付き容器に所定量の水を加え攪拌しながら金属酸化物粒子の粉末またはコロイド分散液を添加し、均質混合後、コロイドミル、高速分散機、超音波分散機、ボールミルなど凝集物を無くす分散装置で処理し、更に水溶性有機高分子物質を添加混合することによって得ることができる。2 種以上の水溶性有機高分子を使用する場合は、これらをあらかじめ混合してから添加してもよく、別々に直接添加しても良い。これら金属酸化物粒子粉末やコロイド分散液、水溶性有機高分子の添加順序と攪拌分散法は、最終的に得られた研磨剤組成物を研磨に使った際、スクラッチ低減という本発明の効果を達成できればいずれの順序・方法を採用しても良い。

#### 【0052】

本発明にかかる研磨剤組成物には、本発明の効果を妨げない範囲内で、各種添加剤を添加することができる。このような添加剤としては、例えば、界面活性剤、流動性調整剤、酸化剤、防食剤、腐食剤、緩衝溶液、キレート化剤等を挙げる

ことができる。

【0053】

また、本発明では、上述した本発明にかかる研磨剤組成物を用いて半導体基板を研磨することを特徴とする研磨方法が提供される。本発明の研磨方法によれば、スクラッチが極めて少ない平坦化面を得ることができる。

【0054】

本発明の研磨方法によれば、研磨工程が平坦化研磨工程と仕上げ工程とに分かれる場合であっても、一つの工程で行う場合であっても、同じ研磨剤組成物を用いて研磨することができる。

【0055】

従来の研磨方法によれば、前半の平坦化研磨工程、すなわち、層間絶縁膜やバリア膜などで段差のあるパターンウエハ表面を段差を無くすよう平坦化加工を行う工程においては、加工レートが大きく平坦性の良い組成をもった研磨剤組成物を使用し、一方、後半の仕上げ工程では、前半の工程とは別のスラリーを用意し、前半の工程で発生した基板表面のスクラッチを除く必要があった。

【0056】

これに対し、本発明の方法では、平坦化研磨工程と仕上げ工程とで同じ研磨剤組成物を使用することができるため、研磨剤組成物の交換作業をする必要がなくなる。これに伴い、研磨剤組成物交換に伴う諸問題、例えば、研磨装置等の洗浄、新たな研磨装置の準備といった問題が一気に解消し、あるいは、一台の研磨装置に定盤が複数設置されているマルチプラテンを使用する必要もなくなり、また、研磨工程に要する時間が短縮でき、研磨剤組成物用のタンクの節約、供給ラインの節約等のメリットが生じることになる。

【0057】

本発明の研磨方法では、研磨装置のポリッシングパッドに本発明にかかる研磨剤組成物を担持させて、基板上に形成された膜を研磨する。研磨装置としては、上述したような各種の方式のものを使用することができる。研磨条件としては、通常CMPで採用される研磨条件を採用することができる。ポリッシングパッドとしては一般的な不織布、発砲ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などを使用する

ことができ、特に制限がない。またパッドには研磨剤組成物が溜まるような溝加工を施すことが好ましい。

#### 【0058】

本発明の研磨方法において、前半の平坦化研磨工程におけるポリッシングパッドの速度が後半の仕上げ工程におけるポリッシングパッドの速度よりも早く、かつ、平坦化研磨工程における研磨圧力が仕上げ工程における研磨圧力よりも低いことが好ましい。このような研磨条件を採用すると、スクラッチ低減効果がさらに増すことになる。

#### 【0059】

研磨装置として回転定盤方式を採用した場合、例えば、前半の平坦化研磨工程では研磨圧力を  $2 \text{ psi}$  ( $13.8 \text{ kPa}$ )  $\sim$   $3 \text{ psi}$  ( $20.7 \text{ kPa}$ ) とし、定盤の回転数を約  $100 \text{ rpm}$  として研磨し、後半の仕上げ工程では研磨圧力を  $5 \text{ psi}$  ( $34.5 \text{ kPa}$ )  $\sim$   $7 \text{ psi}$  ( $48.3 \text{ kPa}$ ) とし、回転数を  $15 \text{ rpm} \sim 35 \text{ rpm}$  とすることが好ましい。また、研磨条件を適宜設定することで、前半の工程と後半の工程の研磨圧力とパッド速度を各々同一とすることもできる。これは、研磨条件として、後半の仕上げ工程において通常採用される条件と近い条件を選択することで達成できる。

#### 【0060】

本発明にかかる研磨方法で研磨される半導体基板としては、主に基板表面に  $\text{SiO}_2$  を含む膜を備えたシリコンウエハを好ましく挙げることができ、特に層間絶縁膜 ( $\text{low-k}$  膜を含む) や素子分離膜を備えたデバイスウエハを好ましく挙げることができる。また、金属膜を備えた基板を挙げることができる。

#### 【0061】

以上説明したように、本発明の研磨剤組成物によれば、スクラッチが極めて少ない平坦化面を得ることができる。また、本発明の研磨剤組成物によれば、従来は別々の研磨剤組成物を使用しなくてはならなかった研磨工程を一つの研磨剤組成物で対応することができるようになる。また、本発明によれば、金属酸化物粒子の下層沈殿分離を防止することができ、良好な分散性を保つことができる。これにより、研磨前の研磨剤組成物の再分散作業が不要となり、研磨時の加工レー

トの変動といった問題も解消される。

#### 【0062】

以下に本発明の実施例を説明するが、本発明の技術的範囲がこれに限定されるものでない。

#### 【0063】

##### 【実施例】

##### (1) パッド速度－研磨速度曲線

表1に挙げた組成にしたがって8種類の研磨剤組成物(A～J)を調製し、それぞれのパッド速度－研磨速度曲線を得た。

表中、 $\text{PAAH}_4$ は、ポリアクリル酸アンモニウムを示し、PVAはポリビニルアルコールを示す。なお、ポリビニルアルコールとしては、信越化学社製のポリビニルアルコール(表中の重量平均分子量は同社測定による)を用いた。

研磨装置としてエバラEPO-222Dを使用し、ポリッシングパッドとしてIC-1000/SUBA400の二層パッドを使用した。また、試験基板としては、オゾンTEOSによるILDベタ膜を膜厚15000Åで有する200mmウエハーを用いた。

研磨条件としては、荷重を $200\text{ g/cm}^2$ 一定とし、研磨剤組成物流量を $120\text{ ml/min}$ とし、定盤回転数を $15\text{ rpm}$ から $60\text{ rpm}$ まで変化させ、トップリングの回転数は定盤回転数の1.2倍とした。

#### 【0064】

【表 1】

	金属酸化物粒子			水溶性有機高分子1			水溶性有機高分子2			pH
	種類	粒子径 (nm)	含有量 (wt%)	種類	分子量	含有量 (wt%)	種類	分子量	含有量 (wt%)	
A	セリア	0.12	1.0	PAANH <sub>4</sub>	16,500	0.20	PAANH <sub>4</sub>	30,500	0.05	5.0
B	セリア	0.12	1.0	—	—	—	—	—	—	5.0
C	セリア	0.12	0.25	PAANH <sub>4</sub>	16,500	0.048	PAANH <sub>4</sub>	30,500	0.012	5.3
D	セリア	0.12	0.25	—	—	—	—	—	—	5.5
E	セリア	0.30	1.5	PAANH <sub>4</sub>	9,000	0.25	PAANH <sub>4</sub>	30,500	0.25	6.0
F	セリア	0.30	1.5	ヘクトラ イト粘土	—	0.15	—	—	—	6.5
G	アルミナ	0.20	5.0	PAANH <sub>4</sub>	14,000	0.35	PAANH <sub>4</sub>	28,000	0.15	4.8
H	シリカ	0.15	6.0	PVA	8,000	0.425	PVA	27,000	0.075	4.5
I	セリア	0.60	1.0	ポリカル ボン酸ア ンモニウ	30,000	6.00	—	—	—	8.5
J	セリア	0.30	1.0	PAANH <sub>4</sub>	8,000	0.5	—	—	—	9.5

## 【0065】

8種類の研磨剤組成物それぞれについて、各定盤回転数における加工レートの変化をプロットし、加工レートに極大値（ピーク）があるかを調べた。加工レート測定はナノメトリックス社のNanospec 6100薄膜測定装置でおこなった。

## 【0066】

各定盤回転数における加工レートの測定結果を表2に示した。表2に基づいてパッド速度－研磨速度をプロットしたグラフを図1（A～F）および図2（G～J）にそれぞれ示した。

## 【0067】

【表 2】

研磨剤組成物	15rpm	24rpm	30rpm	40rpm	50rpm	60rpm	極大値
A	1000	1250	1250	100	100	100	有
B	750	1350	2000	2700	3400	3900	無
C	850	1450	1600	1750	1650	1400	有
D	700	1350	1800	1850	2000	2600	無
E	1100	1500	1400	250	200	150	有
F	1200	1750	2200	2500	2700	2850	無
G	1450	1600	1800	2050	2250	2100	有
H	1050	1500	1950	2400	2850	2700	有
I	2150	2350	2400	2500	2600	2850	無
J	2000	2400	2700	3100	3400	3850	無

表2中、加工レート（研磨速度）単位は、Å/minである。

## 【0068】

表2から明らかなように、研磨剤組成物Aでは定盤回転数が24rpm～30rpmのところ、研磨剤組成物Cでは40rpmのところ、研磨剤組成物Eでは24rpmのところ、研磨剤組成物GとHでは50rpmのところ、それぞれ研磨速度のピークがある、本発明にかかる研磨剤組成物であることがわかった。なお、研磨剤組成物Aを4倍に水希釈した研磨剤組成物を調製し、これによってパッド速度－研磨速度曲線を調べたところ、回転数40rpmで加工レートが極大値をもつこともわかった。

## 【0069】

## (2) 研磨試験 (研磨剤組成物A～D)

(1) で得られた研磨剤組成物A～Dを用いて、(1) で使用した研磨装置およびポリッシングパッドを使用して研磨試験を行った。また、被研磨基板としては、200mmSiウエハー上にp-TEOS酸化膜が厚み15000Åで形成され、段差5000Åで凹部巾10μm、凸部5μmのパターンが描かれたパターンウエハを使用した。

研磨条件としては、研磨剤組成物流量を120ml/minとし、前半の平坦化研磨工程では、荷重38g/cm<sup>2</sup>、定盤回転数65rpmにて2分研磨を行った。また、後半の仕上げ工程では、荷重180g/cm<sup>2</sup>、定盤回転数14rpmにて2分研磨を行った。研磨後、基板を流水で1分洗浄し、スピンドライヤーで付着した水を払い落として乾燥させた。その後、被研磨基板表面に生じたスクラッチによる欠陥の数を測定した。測定装置としては、KLA-Tencor社のKLA2351を使用した。

## 【0070】

その結果、本発明にかかる研磨剤組成物である研磨剤組成物Aを使用して研磨した基板上に発生した0.2μm以上のスクラッチは、基板一枚あたり5個であり、同様に、本発明にかかる研磨剤組成物である研磨剤組成物Cの場合は、11個だった。これに対し、従来の研磨剤組成物である研磨剤組成物Bの場合は62個、研磨剤組成物Dの場合は77個と極めて多かった。

## 【0071】

また、本発明にかかる研磨剤組成物である研磨剤組成物Aを使用して、後半の仕上げ工程のみの研磨を5分を行い、上記同様の洗浄乾燥を行ってスクラッチを測定したところ、基板1枚あたり12個と少なかった。これに対し、従来の研磨剤組成物である研磨剤組成物Bを使用して、同条件で後半の仕上げ工程のみの研磨を行ったところ、スクラッチは43個と多かった。

#### 【0072】

##### (3) 研磨試験(研磨剤組成物E、F、I、J)

(1) で得られた研磨剤組成物E、F、I、Jを用いて、(2)と同様の研磨試験を行った。ただし、被研磨基板としては、200mmSiウエハー平面にパターン密度50%の10 $\mu$ mピッチのパターン溝を深さ4000Åで形成し、その上に高密度プラズマTEOS酸化膜を膜厚6000Åで埋めることによって形成した段差のある素子分離膜を備えたパターンウエハを使用した。

また、研磨条件としては、前半の平坦化研磨工程を、荷重100g/cm<sup>2</sup>、定盤回転数60rpmで2分を行った。また、後半の仕上げ工程を、荷重400g/cm<sup>2</sup>、定盤回転数12rpmで2分を行った。

#### 【0073】

その結果、本発明にかかる研磨剤組成物である研磨剤組成物Eを使用して研磨した基板上に発生した0.14 $\mu$ m以上のスクラッチは、基板一枚あたり25個でありかなり少なかった。これに対し、従来の研磨剤組成物である研磨剤組成物Fの場合は136個、研磨剤組成物Iの場合は218個、研磨剤組成物Jの場合は177個と極めて多かった。

#### 【0074】

##### (4) 研磨試験(研磨剤組成物F、G、H)

(1) で得られた研磨剤組成物F、G、Hを用いて、(2)と同様の研磨試験を行った。ただし、被研磨基板としては、200mmシリコンウエハ上に、オゾンTEOS膜を膜厚7000Åで形成し、パターン密度50%の10 $\mu$ mピッチのパターン溝を深さ3000Åで形成し、その上にTa<sub>2</sub>N<sub>5</sub>バリヤ膜を形成し、更にその上にCuを15000Å堆積した金属膜を形成したパターンウエハを使用した。

また、研磨条件としては、一工程のみ行い、荷重  $120\text{ g/cm}^2$ 、定盤回転数  $12\text{ rpm}$  で3分を行った。

【0075】

その結果、本発明にかかる研磨剤組成物である研磨剤組成物Gを使用して研磨した基板上に発生した  $0.14\text{ }\mu\text{m}$  以上のスクラッチは、基板一枚あたり65個であり、同様に、本発明にかかる研磨剤組成物である研磨剤組成物Hの場合は、47個であり少なかった。これに対し、従来の研磨剤組成物である研磨剤組成物Fの場合は263個と極めて多かった。

【0076】

【発明の効果】

本発明によれば、スクラッチが極めて少ない平坦化面を得ることができる。また、本発明によれば、平坦化研磨工程と仕上げ工程とを含む半導体基板の研磨工程において、一つの研磨剤組成物で両工程に対応することができる。

【図面の簡単な説明】

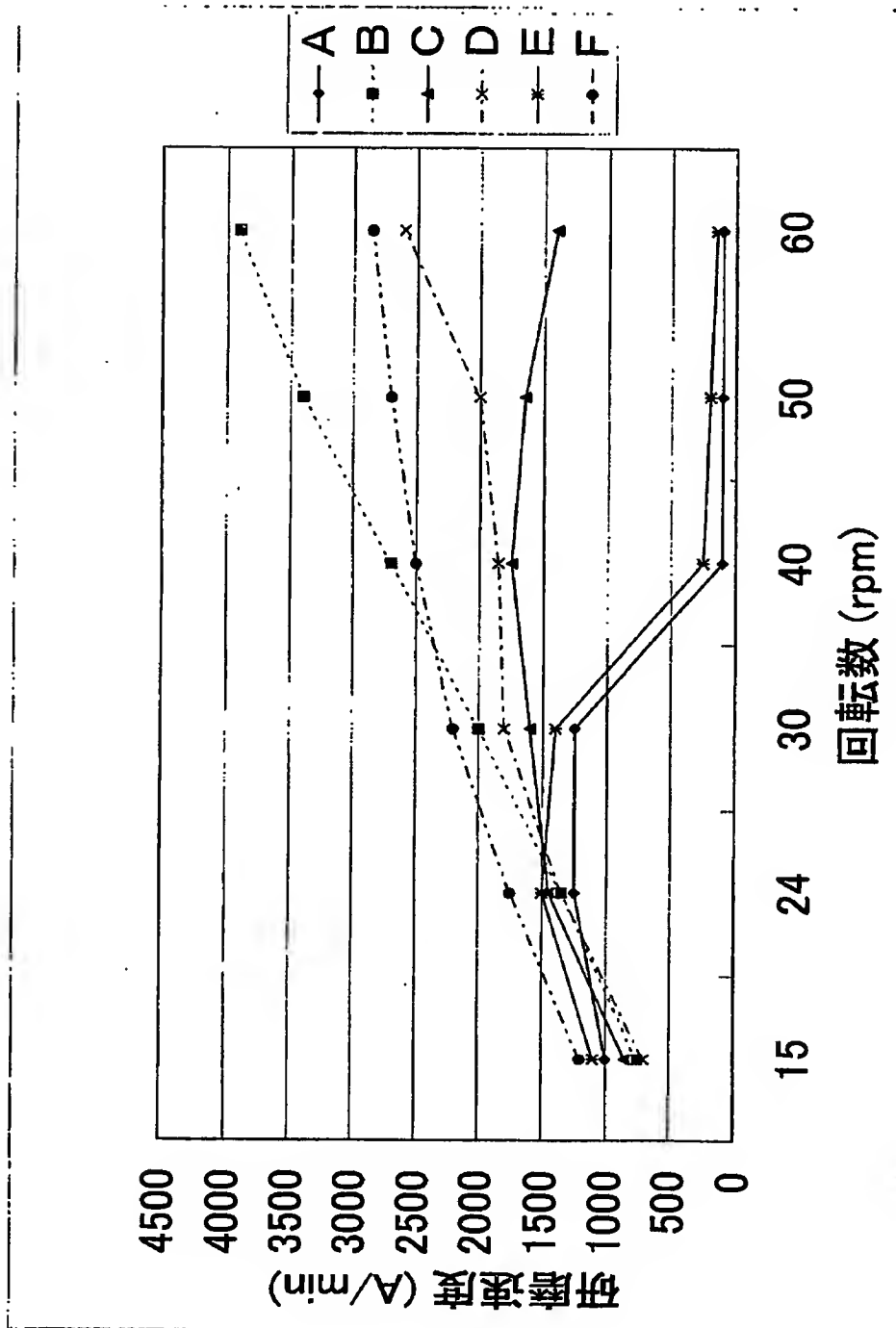
【図1】 縦軸を研磨速度とし、横軸をパッド速度として、研磨剤組成物A～Fを用いて得られた研磨速度をプロットした図である。

【図2】 縦軸を研磨速度とし、横軸をパッド速度として研磨剤組成物G～Jを用いて得られた研磨速度をプロットした図である。

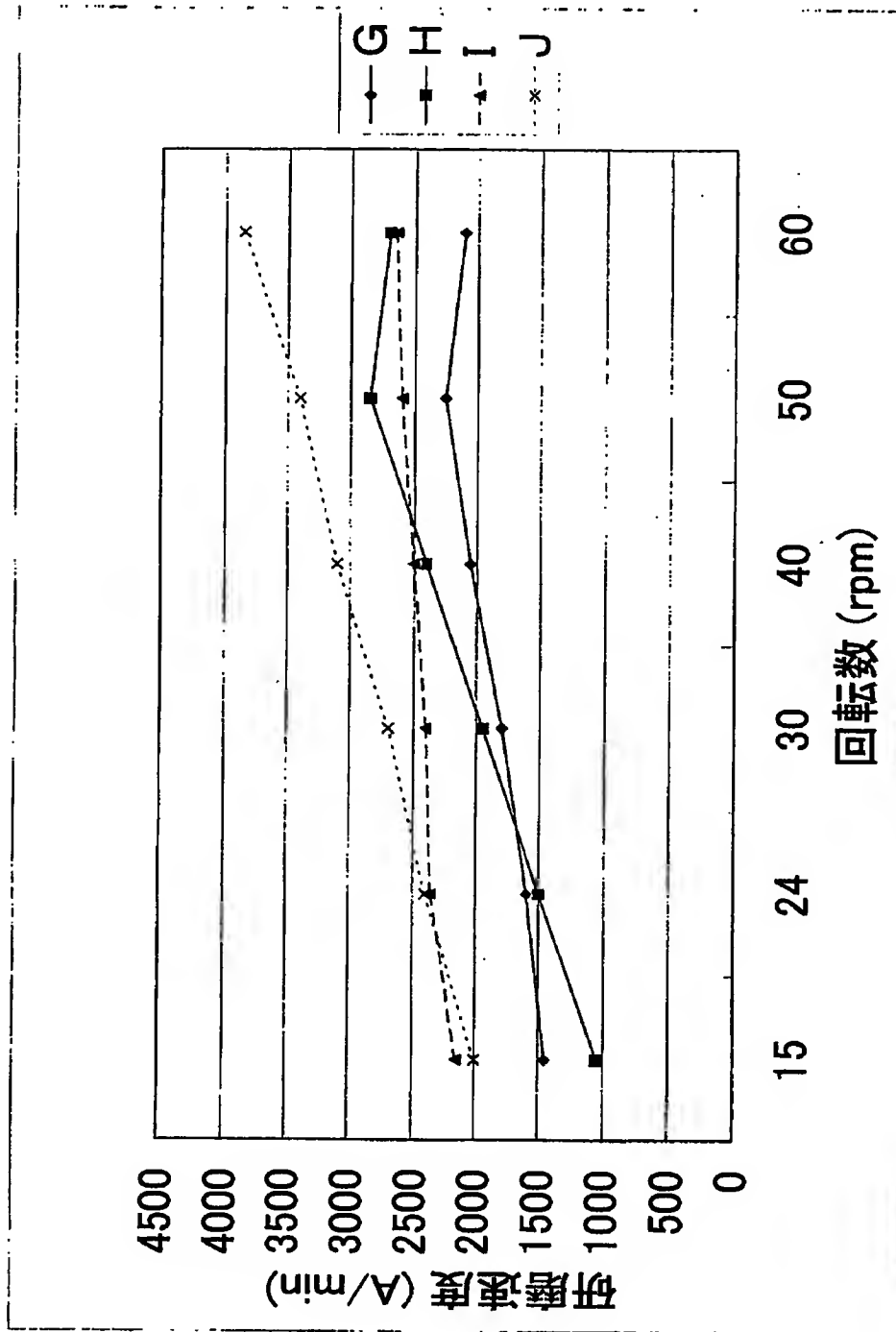


【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スクラッチ発生を効率的に低減させる研磨剤組成物、およびスクラッチ発生を減らし経済的な研磨工程を実現させる研磨方法の提供。

【解決手段】 金属酸化物粒子と少なくとも1種の水溶性有機高分子と水とを含む半導体基板研磨用の研磨剤組成物であって、一定研磨圧下、研磨装置に備えられたポリッシングパッドの速度を変えて金属膜、素子分離膜または絶縁膜を有する試験基板を研磨した場合に、パッド速度－研磨速度曲線がピークを呈することを特徴とする研磨剤組成物により、上記課題を解決する。

特願 2 0 0 2 - 3 2 9 4 6 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 9 6 1 0 6 6 0 7 ]

1. 変更年月日 1 9 9 6 年 7 月 3 日

[変更理由] 新規登録

住 所 アメリカ合衆国, カリフォルニア 9 4 5 4 5, ヘイワード,  
バーリントン コート 2 5 2. 0

氏 名 イーケーシー テクノロジー, インコーポレイティド

特願 2 0 0 2 - 3 2 9 4 6 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 1 1 1 9 6 3 2 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 3 月 2 3 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市高津区坂戸 3 丁目 2 番 1 号 R & D ビジネスパ  
ークビル D 棟 3 階

氏 名

イーケーシー・テクノロジー株式会社